

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-105935

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-251604

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 米原 倫吉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

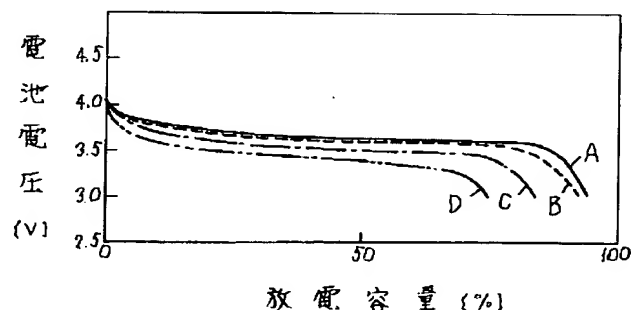
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高負荷放電および低温放電時でも低負荷放電時と同等の放電容量を確保し、またくり返し充放電を行っても容量劣化が小さい非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 帯状に形成した正極板および負極板を多孔質材料からなるセパレータを介して巻回した渦巻状極板群と、電解液が電池ケース内に収納されている円筒型電池において、負極板は真比重1.8 g/cc以上の黒鉛粉末と結着剤からなる合剤層を集電芯材の金属箔上に形成した帯状の極板であり、負極合剤の密度を1.5 g/cc以下とするものである。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 等の $\text{Li}$ 含有複合酸化物からなる活物質を備えた帯状の正極板および炭素質材料を備えた帯状の負極板を多孔質材料からなるセパレータを介して巻回した渦巻状極板群と、電解液とが電池ケース内に収納された非水電解液二次電池において、負極板は炭素質材料である真比重 $1.8\text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末と結着剤とからなる負極合剤層を集電芯材の金属箔上に形成した帯状の極板であり、上記負極合剤の密度が $1.5\text{ g/cc}$ 以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特に $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用い、負極に炭素質材料を用いた非水電解液二次電池の特性改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まっている。このような点で、非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 特に最近、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が、高エネルギー密度を持ったリチウム二次電池として注目を集めている。この電池系の特徴は、電池電圧が高い( $\text{LiCoO}_2$ が $\text{Li}$ に対して $4\text{ V}$ の高電圧を有するため)ことと、正、負極ともに活物質のインターカレーション、デインターカレーション反応を利用しているところにある。特に、負極に金属 $\text{Li}$ を用いていないので、デンドライト状 $\text{Li}$ の析出による短絡等を生じることがなく、安全性が高まり、急速充電も期待できるものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、この種の二次電池には基本的に高出力で高容量、かつ長寿命であることが要望されている。特に、カムコーダー等の消費電力の大きい機器の場合、低負荷で使用するのみならず、高負荷での使用時および低温での使用時の容量確保が非常に重要となる。

【0005】 しかし、電池を構成するにあたり、一定容積の電池ケース内に極板群を収納するには、容量を確保するため負極の炭素質材料を多く充填すると、合剤の密度が大きくなる。しかし、合剤の密度が大きくなると、高負荷放電および低温放電時の容量が低負荷放電時の容量に対して低下してしまう。このため、この負極合剤の密度を最適化することが高負荷放電および低温放電時における容量確保に必要となる。

【0006】 本発明は、このような問題点を解決するも

ので、高負荷放電および低温放電時でも低負荷放電時と同等の放電容量が確保ができ、さらにサイクル寿命特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 これらの課題を解決するために本発明の非水電解液二次電池は、 $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 等の $\text{Li}$ 含有複合酸化物からなる正極活物質を備えた帯状の正極板および炭素質材料を備え帯状に形成した負極板を多孔質材料からなるセパレータを介して巻回した渦巻状極板群と、電解液と電池ケース内に収納され、この負極板は炭素質材料である真比重 $1.8\text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末と、スチレンブタジエンラバー

(SBR)等の結着剤からなる負極合剤層を集電芯材の金属箔上に形成した帯状の極板であって、負極合剤の密度を $1.5\text{ g/cc}$ 以下としたものである。

## 【0008】

【作用】  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 等の $\text{Li}$ 含有複合酸化物からなる正極と、真比重 $1.8\text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末からなる負極と、有機電解質からなるリチウム二次電池を充放電するとき、負極合剤の密度が大きい場合、合剤の多孔度は低下し、電解液との濡れ性が不十分となり、活物質と電解液の接触面積が小さくなる。このため、高負荷放電および低温放電時には負極の分極が大きくなり、低負荷放電時に対する容量維持率が低下する。また、サイクル寿命特性においても、炭素質材料がリチウムを吸蔵すると膨張し、放出すると収縮する性質を持つことから、充放電サイクルをくり返すことにより極板が膨張収縮するが、合剤密度が大きい場合、多孔度が小さく、電解液との濡れ性が不十分なため、極板内から電解液が失われていき、電解液と活物質の接触面積、つまり有効反応面積が減少していくためサイクル特性が劣化する。

【0009】 このことから、負極合剤の密度を最適化し、 $1.5\text{ g/cc}$ 以下とすることにより、合剤の多孔度を確保して活物質と電解液との接触面積を大きくすることができ、高負荷放電および低温放電時の負極の分極を小さくし、低負荷放電時に対する容量維持率を確保することができる。また、サイクル寿命特性も向上することができる。

【0010】 ただし、負極合剤の密度を低くしていく場合は、高負荷放電特性およびサイクル寿命特性に劣化はみられないが、電池ケース内における炭素質材料の充填量が減少するために体積エネルギー密度の面で不利となるので、負極合剤の密度を低下させる場合は、炭素質材料の充填量と電池の体積エネルギー密度とのバランスを考慮して負極合剤の密度を決定する必要がある。

## 【0011】

【実施例】 以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0012】（実施例1）図1に本発明の実施例に用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図1において、正極板1は活物質である $\text{LiCoO}_2$ に導電材として炭素粉末を、結着剤としてポリ四フッ化エチレン樹脂ディスパージョンを混合し、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（以下CMCという）水溶液を混合したものを集電芯材である金属箔上に塗着して正極合剤層を形成し、乾燥後圧延して所定の厚みに調整し、所定寸法に切断したものである。これには正極リード2がスポット溶接されている。負極板3は真比重 $1.8 \text{ g/cc}$ 以上のピッチ系黒鉛（本実施例では球状黒鉛を用いた）に結着剤としてスチレンブタジエンラバー（以下SBRという）の水溶性ディスパージョンを混合し、さらに増粘剤としてCMC水溶液を混合し、以下は前記正極板と同様の方法で作成した。これには負極リード4がスポット溶接されている。なお、金属箔の形態としては開口部を有しているもの、あるいは開口部のないものいずれでもよい。また、結着剤としては合剤層の強度、化学的安定性の面で最も本電池系に適していることを確認しているSBRの水溶性ディスパージョンを用いた。次に、これら正、負極板の間にポリプロピレン製セパレータ5を配し、全体を渦巻状に巻回して極板群を構成した。この極板群の上下にそれぞれ上部絶縁板6、下部絶縁板7を配して電池ケース8に挿入後、所定量の電解液を注入し、ポリプロピレン製のガasket 9を介して組み立て封口板10でケース8を密封して完成電池とした。なお、電解液には、 $1.5$ モルの6フッ化リン酸リチウムを炭酸エチレンと炭酸ジエチルとプロピル酸メチルとの混合溶媒中に溶かしたものをを用いた。この電池は試作直後は放電状態にあり、充電から開始する。

【0013】負極合剤の密度は、金属箔上に塗着して負極合剤層を形成し、乾燥後、そのままあるいは圧延して所定の厚みに調整し、この極板を所定寸法に切断後重量を測定し、芯材分の重量を差し引いた後、合剤層部分の体積で割ったものである。すなわち、負極合剤の密度は塗着後の圧延度合いで調整することができる。

【0014】上記の方法により、正極を共通とし、負極合剤の密度を表1に示す $1.0 \text{ g/cc} \sim 1.8 \text{ g/cc}$ として電池A～Dを作製し、電池特性の評価を行った。評価試験の条件は、充電電流 $0.2 \text{ C}$ 、終止電圧 $4.1 \text{ V}$ の定電流充電、放電終止電圧 $3.0 \text{ V}$ の定電流放電とし、各電池の $20^\circ\text{C}$ での放電レート特性および放電レート $1.0 \text{ C}$ での低温度特性の評価を行った。

【0015】

【表1】

	負極合剤の密度 [g/cc]
電池 A	1.0
B	1.5
C	1.6
D	1.8

10

\* 【0016】図2に $20^\circ\text{C}$ 、 $0.2 \text{ C}$ 放電容量を $100\%$ とした場合の $20^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ C}$ での放電挙動を、図3に図2と同様の条件の $2.0 \text{ C}$ での放電挙動をそれぞれ示す。この結果から、 $20^\circ\text{C}$ においては $1.0 \text{ C}$ までの放電レートでは負極合剤の密度による放電容量の変化は見られないが、 $2.0 \text{ C}$ の放電レートでは負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上になると容量劣化が大きいことがわかった。

20 【0017】図4に $20^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ C}$ 放電容量を $100\%$ とした場合の $-10^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ C}$ での放電挙動を示す。この結果から、放電レート $1.0 \text{ C}$ においては $-10^\circ\text{C}$ では負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上になると容量劣化が大きいことがわかった。容量劣化の大きい負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上の電池を分解し、観察すると、負極板に電解液が十分含浸されていないことがわかった。

30 【0018】これより、負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上になると、合剤の多孔度が下がり、電解液との濡れ性が低下するために、特に高負荷放電および低温放電時の分極が大きくなって高負荷放電特性および低温放電特性が悪化することがわかった。

【0019】なお、負極の炭素質材料の黒鉛に、真比重 $1.8 \text{ g/cc}$ 以下のものをを用いた場合は、合剤層がかさ高くなるため、炭素質材料の充填量の面から本電池系には不適当である。

【0020】また、集電芯材について数種検討を行ったが、電気抵抗、電気化学的安定性、および加工性の面で銅箔が最も本電池系に適していた。

40 【0021】以上のように本実施例によれば真比重 $1.8 \text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末を負極活物質として用い、負極合剤の密度を $1.5 \text{ g/cc}$ 以下とすると高負荷放電特性および低温放電特性を向上させることができる。

【0022】（実施例2）実施例1と同様に負極合剤の密度を表1に示す $1.0 \text{ g/cc} \sim 1.8 \text{ g/cc}$ として電池A～Dを作製し、電池のサイクル寿命特性を測定した。サイクル寿命特性の試験条件は、充電電流 $0.2 \text{ C}$ 、終止電圧 $4.1 \text{ V}$ の定電流充電、放電電流 $1.0 \text{ C}$ 、終止電圧 $3.0 \text{ V}$ の定電流放電とし、 $20^\circ\text{C}$ で充放電を繰り返した。

50 【0023】図5に10サイクル目容量を $100\%$ とし

た場合の、サイクル数に対する容量変化を示す。この結果から、負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上の電池のサイクル寿命特性が悪くなることがわかった。これら負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上の電池を分解して、観察すると、負極板中の電解液の枯れが見られた。これより、負極合剤の密度が $1.5 \text{ g/cc}$ 以上になると、充放電サイクルをくり返すうちに極板の膨張、収縮によって極板中の電解液が追い出されてしまい、電解液との濡れ性の悪さから追い出された電解液が極板中に戻りにくいため、充放電サイクルをくり返すうちに極板中の電解液が失われ、有効反応面積が減少していき、容量劣化を起こすことがわかった。逆に負極合剤の密度がこれより低い場合にも、極板の膨張、収縮が起こり、電解液が極板中から追い出されるが、電解液との濡れ性が良いことで電解液が容易に極板中に戻ることができるので、極板中に安定して電解液が存在することができるため充放電サイクルによる容量劣化が抑えられる。

【0024】以上のように本実施例によれば真比重 $1.8 \text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末を負極に用い、負極合剤の密度を $1.5 \text{ g/cc}$ 以下とすればサイクル寿命特性を向上させることができる。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明は、真比重 $1.8 \text{ g/cc}$ 以上の黒鉛粉末を負極活物質として用い、負極合

\* 剤の密度を $1.5 \text{ g/cc}$ 以下とすることによって、高負荷放電特性、低温放電特性、およびサイクル寿命特性の優れた非水電解液二次電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

【図2】実施例1における $20^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ C}$ 放電での電圧挙動を示した図

【図3】実施例1における $20^\circ\text{C}$ 、 $2.0 \text{ C}$ 放電での電圧挙動を示した図

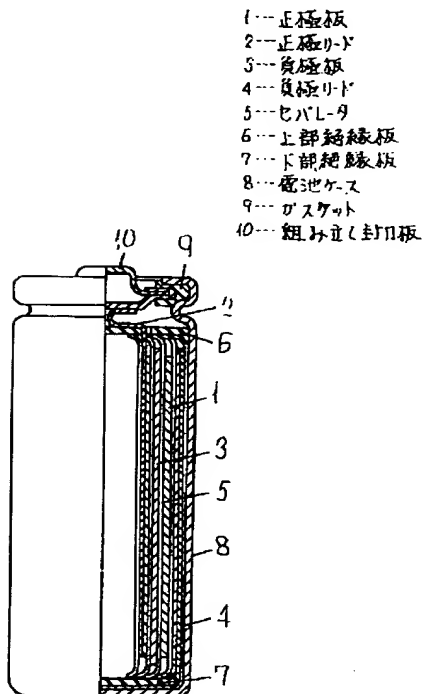
10 【図4】実施例1における $-10^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ C}$ 放電での電圧挙動を示した図

【図5】実施例2におけるサイクル寿命特性を示した図

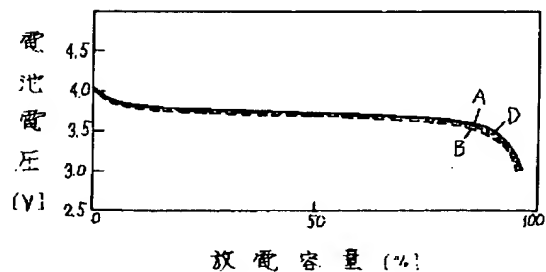
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 正極リード
- 3 負極板
- 4 負極リード
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 電池ケース
- 9 ガasket
- 10 組み立て封口板

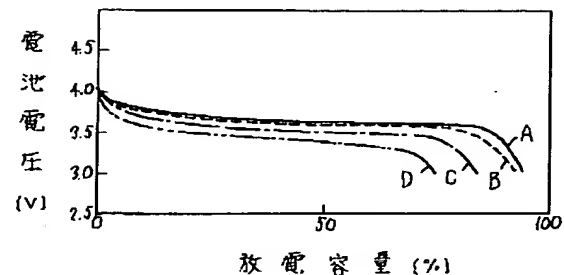
【図1】



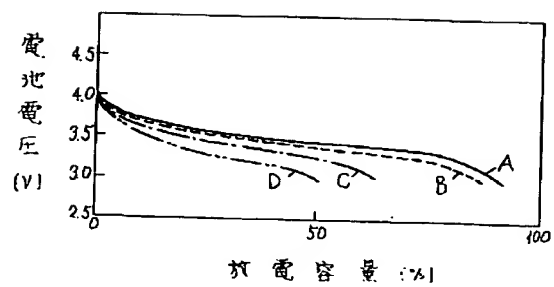
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

